

1. Title of the Invention

Pigment Ink

2. Claim

A pigment ink having an organic pigment dispersed therein, characterized in that containing an emulsion of a water-insoluble synthetic resin in an amount of 2 to 18 wt% of the ink composition on the solid content basis.

3. Detailed Description of the Invention

The present invention relates to a pigment ink using an organic pigment as a coloring matter and an object of which resides in providing a pigment ink excellent in dispersibility of the pigment, excellent in fixing property of the holograph handwritten on paper surface, and allowing recoating of inks of different colors (referred to as color imposition hereinafter) after drying.

Conventional pigment ink has been such that having a pigment dispersed in a solvent containing a protective colloidal resin comprising a various types of natural or synthetic water-soluble polymer compounds. An increased amount of use of the protective colloidal resin can provide ink with relatively good dispersion stability. A molecular chain of the water-soluble polymer, however, stretches in the aqueous solution, such tendency being remarkable in particular for polymer electrolytes such as sodium alginate and sodium polyacrylate, which will raise viscosity of the ink, and will prevent during writing a smooth flow of the ink encapsulated in a writing pen. Thus the amount of use of the protective colloidal resin must be reduced, which inevitably degrades the dispersion stability and results in an insufficient fixing property of the holograph. That is, since in the conventional ink, contradictory properties of the dispersion stability and the flow smoothness of the ink is affected by the amount of use of the protective colloidal resin, that an approach for obtaining a satisfactory ink has been resulting in failure.

A problem also resides in that the ink shows bleeding or spreading when colors are imposed and thus fails in achieving a satisfactory color imposition property.

The present inventors completed the present invention after extensive studies based on an idea that satisfactory dispersion stability, flow smoothness and color imposition property of the ink will never be accomplished as far as a water-soluble resin is used. Thus an essential spirit of the present invention resides in pigment ink having an organic pigment dispersed therein, in which an emulsion of a water-insoluble synthetic resin is contained in an amount of 2 to 18wt% of the ink composition on the solid content basis.

Exceptionally important in the present invention is the use of an emulsion of a water-insoluble synthetic resin, which allows the polymer molecule to disperse in a spherical form in water, thereby to successfully improve the dispersion stability and the fixing property of holograph while keeping the viscosity of the ink at a low level. It was also made possible at the time of color imposition to prevent bleeding or spreading of the inks due to direct mixing thereof and the resultant fouling at the color imposed portion, since the water-insoluble resin can form a covering film.

The synthetic resin emulsion available in the present invention include general and micro emulsions such as polyacrylic ester emulsion, polymethacrylic ester emulsion, acryl-base copolymer emulsion and synthetic aliphatic acid vinyl ester-vinyl acetate copolymer emulsion, the amount of use of which being 2 to 18 wt% of the total amount of the ink on the solid content basis, and more preferably 4 to 9 wt%. The amount of use below 2wt% may cause an insufficient fixing property of the holograph, and that exceeding 18wt% may cause an increased viscosity, both cases being undesirable.

The organic pigment can be of any type and available examples include those listed in the Color Index such as C.I. Pigment Yellow 1, ditto 2, ditto 3, ditto 5, ditto 12, ditto 13, ditto 14, ditto 15 and ditto 83, C.I. Vat Yellow 1, C.I. Pigment Orange 1, ditto 5, ditto 13, ditto 16, ditto 17 and ditto 24, C.I. Vat Orange 3, C.I. Pigment Red 1, ditto 2, ditto 3, ditto 4, ditto 5, ditto 7, ditto 9, ditto 12, ditto 22, ditto 23, ditto 37, ditto 38, ditto 48 Calcium Lake, ditto 48 Barium Lake, ditto 48 Manganese Lake, ditto 49 Barium Lake, ditto 50, ditto 51, ditto 53 Barium Lake, ditto 57 Calcium Lake, ditto 63 Calcium Lake, ditto 63 Manganese Lake, ditto 81, ditto 83 Aluminum Lake, ditto 88, ditto 112 and ditto 214, C.I. Pigment Violet 1, ditto 2, ditto 3 and ditto 23, C.I. Pigment Blue 1, ditto 2, ditto 15, ditto 16 and ditto 17, C.I. Vat Blue 4, C.I. Pigment Green 2, ditto 7, ditto 8 and ditto 10, C.I. Pigment Brown 1, ditto 2 and ditto 5, C.I. Vat Brown 3 and C.I. Pigment Black; water-base dispersion of surfactant-treated organic pigments such as COLANEAL Red FGR, COLANEAL Blue AR, COLANEAL Yellow 10G-30, COLANEAL Red 4RH-30, COLANEAL Green GG, COLANEAL Yellow FGL-30, COLANEAL Yellow HR, COLANEAL Orange GR-30, IMPERON Blue KB,

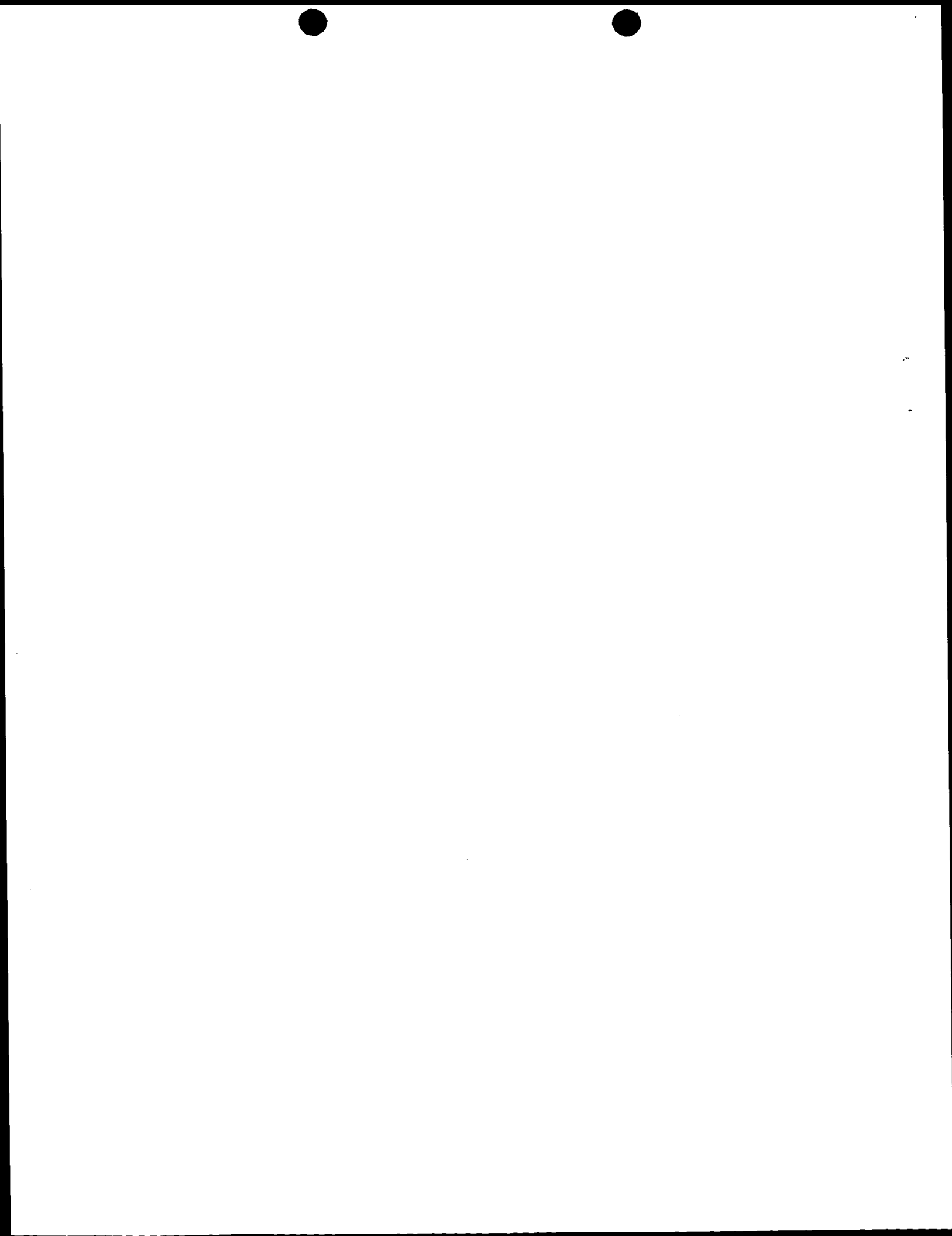
IMPERON Green KG, IMPERON Yellow KR, IMPERON Green GG, IMPERON Violet KB, IMPERON Orange KR (all produced by Heochst AG), RYUDYE-W Scarlet F-3G, RYUDYE-W Red FBI, RYUDYE-W Blue RLCH, RYUDYE-W Green FBT, RYUDYE-W Yellow FF8G, RYUDYE-W Yellow Brown N, RYUDYE-W Orange GRK, RYUDYE-W Violet (FFBN) (all produced by Dainippon Ink and Chemicals, Incorporated), EM Red G, EM Red B, EM Scarlet 2Y, EM Blue NCB, EM Blue 2G-10, EM Green G, EM Orange O, EM Yellow FG, EM Yellow G, EM Yellow GR, EM Yellow 2RN, WS Scarlet 2YD-1, WS Blue ES-1, WS Yellow 2RN-1 (all produced by Toyo Inki Seizou K.K.), BORUX Red RM-Y, BORUX Blue PM-B, BORUX Green PM-2B, BORUX Yellow PM-10GC (all produced by Sumika Color K.K.), Fuji SP Red #73, Fuji SP Blue #41, Fuji SP Green #7005 and Fuji SP Orange #92 (all produced by Fuji Shikiso K.K.); and pulverized pigments such as HYDRACOL DNA Orange, HYDRACOL Hansa Yellow GSX, HYDRACOL Alpha Blue, HYDRACOL Phthalocyanine Blue (all produced by Hercules), SANOGRAN Red BN, SANOGRAN Yellow 4G, SANOGRAN Green 3GLS, SANOGRAN Blue 2GLS, SANOGRAN Violet BL and SANOGRAN Black 5BL (all produced by Sandoz). These pigments can be used independently or as a mixture of two or more thereof, an amount of use of which being 2 to 25 % on the pure pigment basis.

The ink solvent mainly comprises water, and besides which available independently or in combination include multivalent alcohols such as ethylene glycol, diethylene glycol, propylene glycol, glycerin and thiodiethylene glycol; ethylene glycol monoalkyl ethers such as Methyl Cellosolve and Ethyl Cellosolve; diethylene glycol monoalkyl ethers such as Methyl Carbitol and Ethyl Carbitol; and lower alcohols such as ethanol, propanol and butanol; an amount of use of which being preferably 2 to 20 wt% of the total amount of the ink.

Besides the above, also available as required are a film forming aid such as Butyl Cellosolve Acetate or Butyl Carbitol Acetate, preservative, dispersant, mildewproofing agent, pH adjusting agent and antifoaming agent.

In particular, the use of a dispersant will ensure favorable results, and examples of such dispersant include alkali metal salts, ammonium salts and amine salts of styrene-maleic anhydride copolymer and styrene-acrylic acid copolymer, as well as surfactants; an amount of use of which being 0.5 to 5 wt% of the total amount of the ink.

For the preparation of the ink according to the above composition, methods commonly applied to pigment dispersion can be selected considering pigment and other materials used, thereby to disperse the pigment in the solution; where typical methods



include such that using a ball mill, roll mill, sand mill, vibration mill, chemi-stirrer, homomixer or ultrasonic dispersion process.

The present invention will be described hereinafter referring to preferable Examples. In Examples and Comparative Examples, a term "part" is used to express "weight part".

Example 1

COLANEAL Blue AR (made by Hoechst, pigment content:40%)	22.5 parts
PRIMAL AC-61	
(Nihon Acryl K.K., polyacrylic acid ester emulsion content=46%)	18.0 parts
Ethylene glycol	6.5 parts
Butyl Cellosolve	1.4 parts
DEMOL N (produced by Kao Atlas K.K., sodium naphthalenesulfonate-formalin condensate)	1.8 parts
Sodium pentachlorophenol (preservative)	0.2 parts
Water	49.6 parts

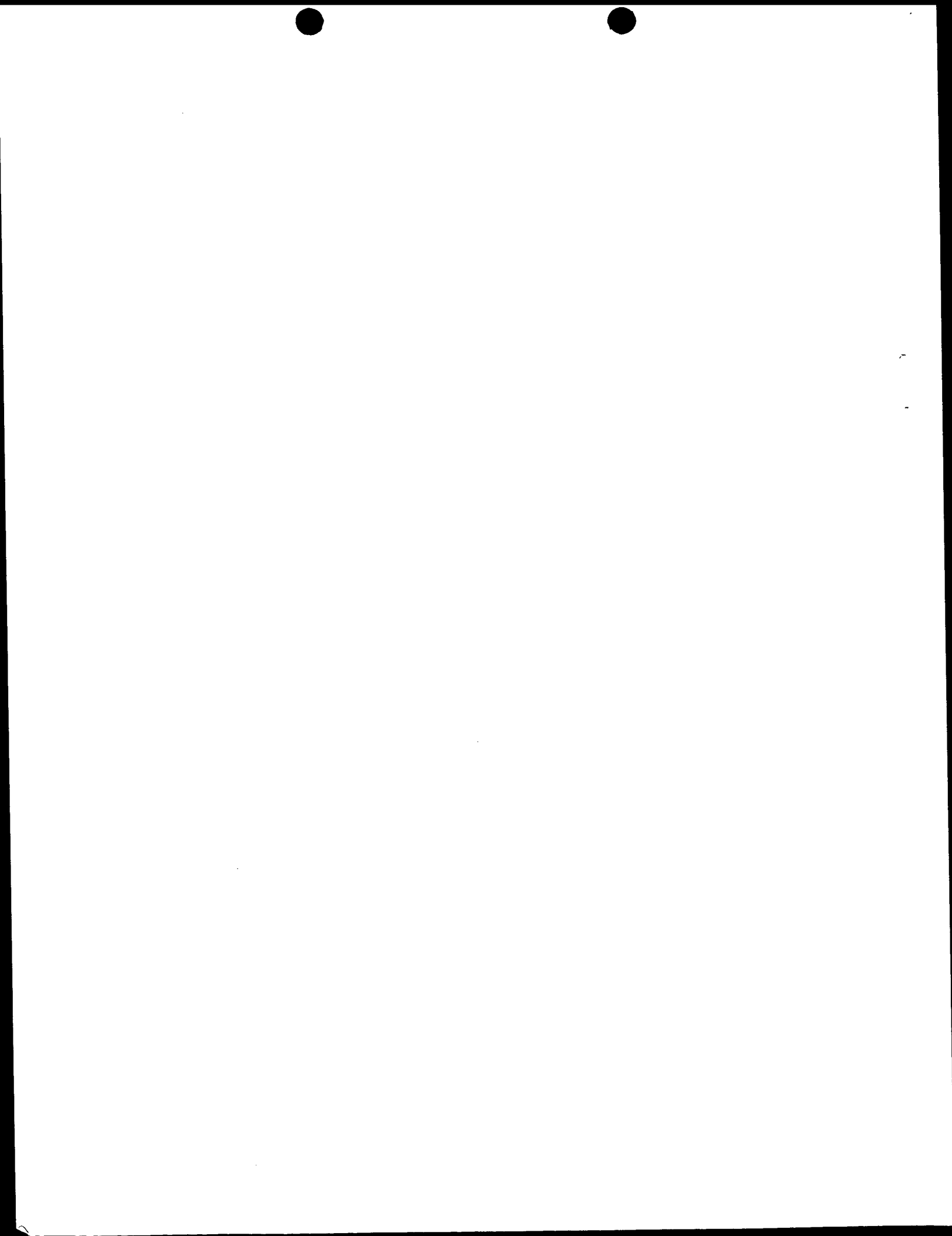
The above blend was put into a 200-ml glass beaker and was stirred for 1 hour using a magnetic stirrer to obtain a blue ink.

Comparative Example 1

Ink was prepared similarly to Example 1 except that 25 parts of ARON A-20LL (produced by Toagosei Co., Ltd., sodium polyacrylate content=30%), a water-soluble acrylic resin, was used in place of PRIMAL AC-61.

Example 2

COLANEAL Yellow FGL-30 (produced by Hoechst, pigment content=40%)	20 parts
CEBIAN A-4715 (made by Dicel Kagaku Kogyo K.K., polyacrylic ester emulsion content=50%)	8.0 parts
Ethylene glycol	4.6 parts
Texanol	0.3 parts
Butyl Carbitol Acetate	0.6 parts
Renox 1500A (produced by Toho Industrial Co., Ltd., anionic surfactant)	3.4 parts
Nonal 310 (produced by Toho Industrial Co., Ltd.,	



nonionic surfactant)
 Proxel CRL (produced by ICI, preservative)
 Water

1.0 parts
 0.02 parts
 62.08 parts

Among the above blend, carbon black MA 100, Renox 1500A ethylene glycol and water were thoroughly kneaded and dispersed using a triple roll mill and the mixture was then mixed with the residual components and stirred to obtain yellow ink.

Comparative Example 2

Ink was prepared similarly to Example 1 except that 4 parts of Isopan (produced by Kuraray Co., Ltd., ammonium salt of isobutylene-maleic acid copolymer), a water-soluble polymer, was used in place of CEBIAN A-4715, Texanol and Butyl Carbitol Acetate.

Properties of the inks obtained in Examples and Comparative Examples were listed in the Table below.

Properties	Dispersion Stability	Viscosity	Fixing Property	Water-proofness	Writing Performance	Color Imposition
Example 1	0.65	4.3	good	good	good	Brilliant green without bleeding (nor foul)
Example 2	0.63	4.2	good	good	good	
Comparative Example 1	0.53	10.3	a little poor	a little poor	poor	Nonuniformity in imposed color with bleeding (and foul)
Comparative Example 2	0.60	15.6	A little poor	A little poor	poor	

Note) Procedures for the individual performance tests are shown below.

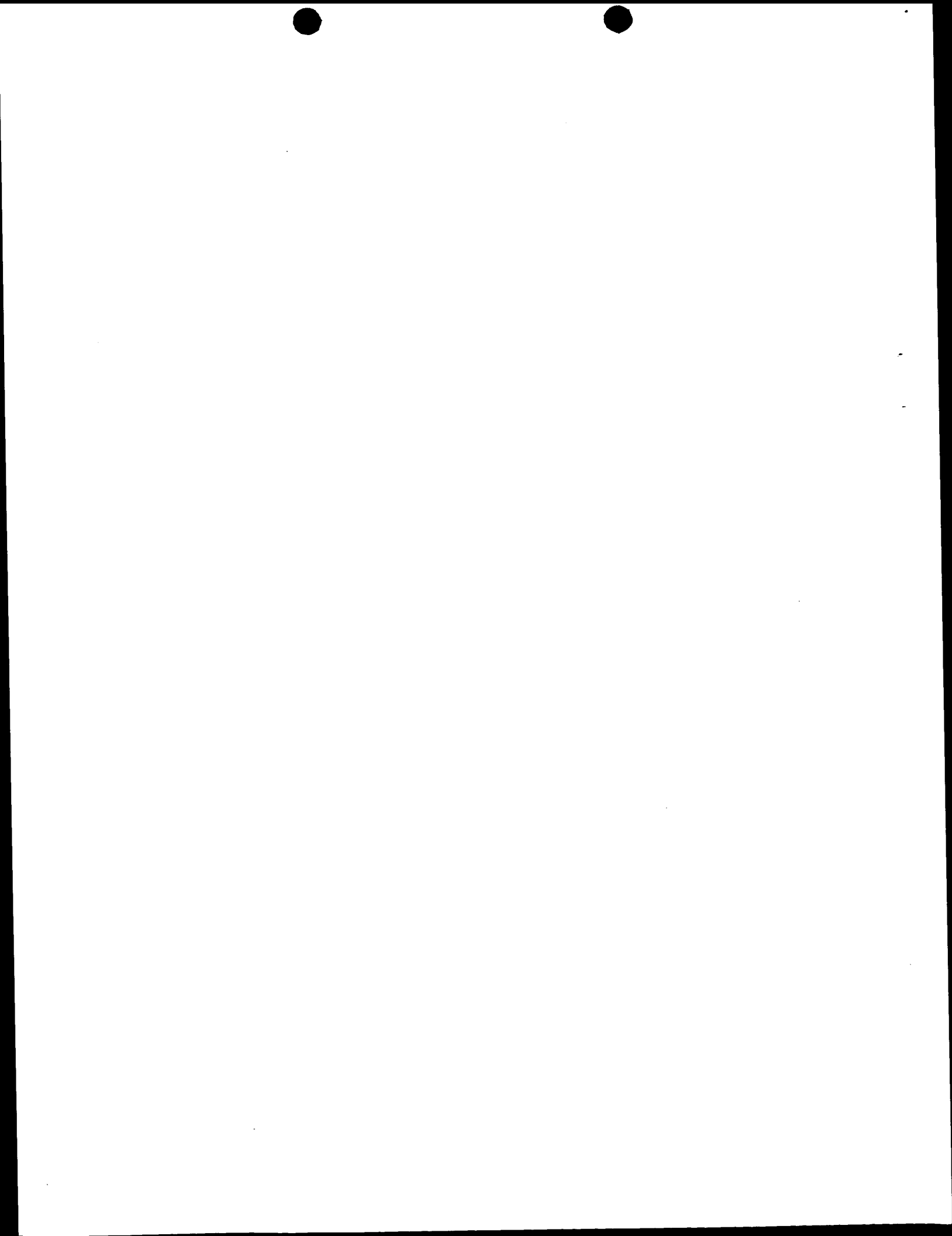
- (1) Dispersion stability: Judgment was made by the sedimentation method based on a ratio of colorimetric measurement values of a dye solution after 3 months and the sample of the same color.
- (2) Viscosity: Measured using a B-type viscometer at 25°C.
- (3) Fixing Property: Writing was made with a drawing pen (produced by Pentel Co., Ltd.) on tracing paper No. 1300-28 (produced by OSTRICH DIA Co., Ltd.), dried, an adhesive tape was attached thereon, the tape was peeled off 5

minutes after and the removal of the holograph was visually checked.

- (4) Waterproofness: Writing was made using the same pen and paper as described in (3), the written portion was dipped into tap water 5 minutes after and rubbed with a finger, and the scratch of the holograph was visually observed.
- (5) Writing performance: Scratch occurred in the writing in (3) was visually observed.
- (6) Color imposition: The ink prepared in Example 1 was coated on wood free paper, the ink prepared in Example 2 was recoated thereon 5 minutes after, and the color imposed portion was visually observed.

In Comparative Examples, all tests were similarly performed using the ink of Comparative Example 1 in place of that of Example 1, and using the ink of Comparative Example 2 in place of that of Example 2.

As is clear from the above, the pigment ink of the present invention is excellent in the dispersion stability, fixing property and color imposition, and is suitable not only for writing stationeries, but also for printing, recorder and stamping applications if the particle size, viscosity and surface tension thereof are properly adjusted.



12 公開特許公報 (A)

昭56—28256

51 Int. Cl.³
C 09 D 11/00

識別記号

庁内整理番号
7455-4 J

43 公開 昭和56年(1981)3月19日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 4 頁)

54 顔料インキ

21 特 願 昭54-104741

22 出 願 昭54(1979)8月17日

72 発 明 者 岩田和夫
草加市吉町4-1-8 べんてる
株式会社草加工場内

72 発 明 者 村上信行
草加市吉町4-1-8 べんてる
株式会社草加工場内

73 発 明 者 田中嘉一
草加市吉町4-1-8 べんてる
株式会社草加工場内

72 発 明 者 西晋一郎
東京都千代田区東神田2-1-
6 べんてる株式会社東京支店内
73 出 願 人 べんてる株式会社
東京都中央区日本橋小網町7番
2号

明 細 書

1 発 明 の 名 称

顔料インキ

2 特 許 請 求 の 範 囲

有機顔料を分散したインキにおいて、水不溶性合成樹脂のエマルジョンをインキ組成中、固形分換算で2〜18重量%含有してなる顔料インキ。

3 発 明 の 詳 細 な 説 明

本発明は、着色剤として有機顔料を使用した顔料インキに関するもので、その目的とするところは、顔料の分散性に優れ、又、紙面への塗配において、その塗配が定着性に優れ、かつ、乾燥後において色の異なるインキを重ね塗りできる(以下、重色という)顔料インキを提供せんとするものである。

従来、顔料インキは顔料を、天然、合成の種々の水溶性高分子物質である保護コロイド性樹

脂を含む溶液中に分散せしめたものであった。然るに、保護コロイド性樹脂の使用量を多くすれば、比較的分散安定性に優れたインキが得られるが、水溶性高分子は水溶液の場合、分子鎖がのびており、特に高分子電解質である例えばアルギン酸ソーダ、ポリアクリル酸ソーダなどはこの傾向が著しく、従って、インキの粘度が増大し、塗配用具にインキを充填して塗配する際、インキ流出が悪くなるため、保護コロイド性樹脂の使用量を少なくしなければならず、必然的に分散安定性が劣るということとなり、更に、塗配の定着性も不十分となるという問題があった。このように、従来のインキにおいては保護コロイド性樹脂の使用量によって、分散安定性と粘度に係るインキ塗出性という相反するインキ特性が左右されるため、十分満足できるインキが得られなかった。

又、例えば、重色した場合、重色部がしみ、インキの拡がりがあり、重色性を十分満足する

ものではなかった。

そこで、本発明者等は、水溶性の樹脂を使用したのでは分散安定性、インキの吐出性及び着色性を十分満足することはできないとの観点から、鋭意研究の結果、本発明を完成したもので、即ち、有機顔料を分散したインキにおいて、水不溶性合成樹脂のエマルジョンをインキ組成中、固形分換算で2～18重量%含有してなる顔料インキを要旨とするものである。

本発明において特に重要なことは、水不溶性合成樹脂のエマルジョンを使用したことであって、これによって、高分子鎖が球状になって水中に分散した状態となり、インキを低粘度にしながらか分散安定性、樹脂の定着性を向上することができるようになり、又、着色した際も水不溶性樹脂が被膜を形成する為、インキ同士が滲れ混じり、塗り、インキの拡がりなどにより着色部分が汚れることがないものである。

本発明の合成樹脂エマルジョンとしては、ポ

リアクリル酸エステルエマルジョン、ポリメタクリル酸エステルエマルジョン、アクリル系共重合体エマルジョン、合成脂肪族ビニルエステル-許容ビニル共重合エマルジョンなどの一般のエマルジョンおよびマイクロエマルジョンであり、その使用量はインキに対し、固形分換算で2～18重量%、より好適には4～9重量%であり、2重量%以下では、樹脂の定着性が十分でなく、18重量%以上では粘度が高くなり何れも好ましい結果が得られない。

又、有機顔料としては、如何なる種類の有機顔料も使用可能であるが、その具体例を挙げれば、C.I.ピグメントエロー1、同2、同3、同5、同12、同13、同14、同15、同83、C.I.バットエロー1、C.I.ピグメントオレンジ1、同5、同13、同16、同17、同24、C.I.バットオレンジ3、C.I.ピグメントレッド1、同2、同3、同4、同5、同7、同9、同12、同22、同23、同37、同38、同

- 3 -

- 4 -

48カルシウムレーキ、同48バリウムレーキ、同48マンガンレーキ、同49バリウムレーキ、同50、同51、同53バリウムレーキ、同57カルシウムレーキ、同63カルシウムレーキ、同63マンガンレーキ、同81、同83アルミニウム、同88、同112、同214、C.I.ピグメントバイオレット1、同2、同3、同23、C.I.ピグメントブルー1、同2、同15、同16、同17、C.I.バットブルー4、C.I.ピグメントグリーン2、同7、同8、同10、C.I.ピグメントブラウン1、同2、同5、C.I.バットブラウン3、C.I.ピグメントブラック1などのC.I.(カラーインデックス)で示される有機顔料や、コラニールレッドFOR、コラニールブルーAR、コラニールエロー10G-30、コラニールレッド4RH-30、コラニールグリーンGG、コラニールエローFGL-30、コラニールエローHR、コラニールオレンジGR-30、インペロンプルーKB、イ

ンペロングリーンKG、インペロンエローKR、インペロングリーンGG、インペロンバイオレットKB、インペロンオレンジKR(以上ヘキスト社製)、リューダイ-WスカレットF-30、リューダイ-WレッドFBI、リューダイ-WブルーRLCH、リューダイ-WグリーンPBT、リューダイ-WエローFFBQ、リューダイ-WエローブラウンN、リューダイ-WオレンジGRK、リューダイ-WバイオレットFFBN(以上大日本インキ化学工業製)、EMレッドG、EMレッドB、EMスカレット2Y、EMブルーNCB、EMブルー20-10、EMグリーンG、EMオレンジO、EMエローFG、EMエローG、EMエローGR、EMエロー2RN、WSスカレット2YD-1、WSブルーES-1、WSエロー2RN-1(以上東洋インキ製造製)、ボルクスレッドRM-Y、ボルクスブルーPM-B、ボルクスグリーンPM-2B、ボルクスエロ

- 5 -

- 6 -

-PM-100C(以上住化カラー製)、フジSPレッド73、フジSPブルー41、フジSPグリーン7005、フジSPオレンジ92(以上富士色業商製)などの有機顔料を界面活性剤などで処理した水性分散加工有機顔料や、ヒドラコールDNAオレンジ、ヒドラコールハンザエローGSX、ヒドラコールアルファブルー、ヒドラコールフタロシアニングリーン(以上ハーキュレス社製)、サノグランレッドBN、サノグランエロー4G、サノグラングリーン3GLS、サノグランブルー20LS、サノグランバイオレットBL、サノグランブラック5BL(以上サント社製)などの粉末加工顔料などがあり、これらを単独又は2種以上の混合物として使用することができ、その使用量は、顔料純分換算で2~25%が好ましい。

更に、インキ溶剤としては、水を主体とし、その他にエチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、

-7-

テオジエチレングリコールなどの多価アルコール、メチルセロソルブ、エチルセロソルブなどのエチレングリコールモノアルキルエーテル、メチルカルビトール、エチルカルビトールなどのジエチレングリコールモノアルキルエーテルおよびエタノール、プロパノール、ブタノールなどの低級アルコールなどが単独もしくは組み合わせて使用せられ、その使用量は全インキに対して2~20重量%が適当である。

尚、以上の他に、必要に応じてフタルセロソルブアセート、フタルカルビトールアセートなどの成膜形成剤、防腐剤、分散剤、防カビ剤、PH調整剤、消泡剤なども使用することができる。

特に、分散剤の使用は好適な結果が得られるが、このような分散剤としては、ステレン-無水マレイン酸の共重合物、ステレン-アクリル酸の共重合物などのアルカリ金属塩、アンモニウム塩、アミン塩、その他界面活性剤が有効であり、使用の際は、全インキに対して0.5~

-8-

5重量%使用される。

以上のような組成を用い、インキを調整する方法としては、一般に顔料分散に用いるボールミル、ロールミル、サンドミル、振動ミル、タミスターラー、ホモミキサ-或いは超音波分散の方法などを、使用する顔料その他の物質などを考慮して選択し、顔料を液中に分散せしめればよい。

以下、本発明を実施例によって説明する。実施例、比較例中、「部」とあるのは「重量部」を意味す。

実施例1

コラニールブルーAR(ヘキスト社製、顔料含有40%) 22.5部
 ブライマルA(0-61(日本アクリル樹脂、ポリアクリル酸エステルエマルジョン含有4.6%)... 18.0部
 エチレングリコール 6.5部
 フタルセロソルブ 1.4部

-9-

デモールN(花王アトラス陶器ナフタレンスル

ホン酸ソーダホルマリン混合物) 1.8部
 ペンタクロロフェノールナトリウム塩(防腐剤) ... 0.2部
 水 49.6部

上記配合物を200mlガラス瓶ビーカーに入れ、マグネチックスターラーで1時間攪拌することにより青色インキを得た。

比較例1

実施例1において、ブライマルA(0-61の代りに水溶性アクリル樹脂であるアロンA-2リシ(東亜合成樹脂、ポリアクリル酸ソーダ含有20%)2.5部使用し、同様のインキを得た。

実施例2

コラニールエローPOL-50(ヘキスト社製、顔料含有40%) 20部
 セビアンA-4715(ダイセル陶器、ポリアクリル酸エステルエマルジョン含有5.0%) 8.0部
 エチレングリコール 4.6部

-10-

テキサノール 0.3部
 ブタルカルビトールアセート 0.6部
 ルノックス1500A (東邦化学工業, アニオン界面
 活性剤) 3.4部
 ノナール310 (東邦化学工業, ノニオン界面
 活性剤) 1.0部
 ブロセルCHL (ICI社製, 防曇剤) 0.02部
 水 62.08部

上記配合中、カーボンブラックMA100、
 ルノックス1500A、エチレングリコールお
 よび水を三本ロールにて十分混練り分散し、次
 いで、残りの組成と混合し攪拌することにより
 黄色インキを得た。

比較例2

実施例2において、セビアンA-4715、
 テキサノール、ブタルカルビトールアセート
 の代りに、水溶性高分子であるイソパン (陶ク
 ラレ製、イソブチレン-マレイン酸共重合体-
 NH₂塩) 4部使用し、同様にインキを得た。

-11-

以上の実施例並びに比較例により得たインキ
 の特性は次表に示すとおりであった。

特性	分散安定性	粘度	定着性	耐水性	耐配性能	重色性
実施例1	0.65	4.5	良好	良好	良好	色じみがなく、鮮やかな緑色であった(汚れなし)。
2	0.65	4.2	・	・	・	・
比較例1	0.53	10.5	やや不良	やや不良	不良	色じみがあり、重色部からむらが生じた(汚れあり)。
2	0.60	15.6	・	・	・	・

注) 各特性試験は次のように行った。

- (1) 分散安定性：試料液による同色の染料濃度の3ヶ月後の比色測定値とサンプルの比色測定値の比により判定した。
- (2) 粘度：B型粘度計による。尚、25℃における粘度である。
- (3) 定着性：トレーシングペーパー(1300-28 (オストリッチ製作所製))に油墨(べんてん製)にて筆記し、乾燥後、セロファンテープを貼りつけ、5分後に剥がし、筆跡の剥離状態を判定した。

-12-

- (4) 耐水性：上記(3)と同様の紙及び、油墨により筆記し、5分後に筆跡部を水道水に浸漬し、指で擦過し筆跡状態を目視判定した。
 - (5) 筆記性能：上記(3)において筆記したときの筆跡のかすれ状態を目視判定した。
 - (6) 重色性：実施例1のインキを上質紙に塗布し、5分後に実施例2のインキを重ね塗った時の重色部分の状態を目視判定した。
- 比較例は、実施例1の代わりに比較例1、
 実施例2の代わりに比較例2のインキを使用したほかは同様にして行った。

以上のように本発明の原料インキは、分散安定性、定着性、重色性に優れたインキであり、筆記具用としてはもちろんのこと、原料の粒子径、粘度、表面張力を考慮すれば、印刷用、配線計用、スタンプ用インキとしても好適なものである。

特許出願人 三菱化学株式会社

-13-